



⑮ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 198 48 595 A 1**

⑥ Int. Cl. 7:  
**B 01 J 23/72**  
B 01 J 23/80  
B 01 J 23/83  
B 01 J 23/89  
B 01 D 53/86  
B 01 D 53/56

⑲ Aktenzeichen: 198 48 595.6  
⑳ Anmeldetag: 21. 10. 1998  
㉓ Offenlegungstag: 27. 4. 2000

// (B01J 23/72, 101:32)(B01J 23/72, 101:10)(B01J 23/80, 101:32)(B01J 23/80, 101:10)(B01J 23/83, 101:50)(B01J 23/83, 101:32) (B01J 23/83, 101:10)(B01J 23/89, 101:32)(B01J 23/89, 101:10)(B01J 23/89, 103:20)

⑦ Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦A Vertreter:  
Patent- und Rechtsanwälte Bardehle, Pagenberg,  
Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, 68165  
Mannheim

⑦Z Erfinder:  
Baier, Michael, Dr., 68161 Mannheim, DE; Fetzer,  
Thomas, Dr., 67346 Speyer, DE; Hofstadt, Otto,  
67122 Altrip, DE; Hesse, Michael, Dr., 67549 Worms,  
DE; Bürger, Gert, Dr., 68199 Mannheim, DE; Harth,  
Klaus, Dr., 67317 Altleiningen, DE; Schumacher,  
Volker, Dr., 67227 Frankenthal, DE; Wistuba,  
Hermann, Dr., 68259 Mannheim, DE; Otto,  
Bernhard, Dr., 67117 Limburgerhof, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

⑤4 Hochtemperaturstabile Katalysatoren zur Zersetzung von  $N_2O$

⑤7 Die Erfindung betrifft einen kupferhaltigen Katalysator zur Zersetzung von  $N_2O$ , enthaltend eine Verbindung der allgemeinen Formel  $M_x Al_2 O_4$ , in der M Cu oder Mischungen von Cu mit Zn und/oder Mg bedeutet, worin x einen Wert von 0,8 bis 1,5 aufweist. Des weiteren betrifft die Erfindung ein Verfahren zur katalytischen Zersetzung von reinem oder in Gasgemischen enthaltenem  $N_2O$  bei erhöhter Temperatur, in dem der erfindungsgemäße Katalysator eingesetzt wird.

**DE 198 48 595 A 1**

**DE 198 48 595 A 1**



## Beschreibung

Die Erfindung betrifft einen Katalysator zur Zersetzung von  $N_2O$ , ein Verfahren zu dessen Herstellung sowie ein Verfahren zur Zersetzung von  $N_2O$  mit diesem Katalysator.

- 5  $N_2O$  entsteht als Nebenprodukt bei vielen Prozessen, bei denen  $HNO_3$  in flüssiger Phase als Oxidationsmittel eingesetzt wird. Insbesondere bei der Umsetzung von Alkoholen, Aldehyden und Ketonen, z. B. Cyclohexanol und Cyclohexanon zu Adipinsäure, Acetaldehyd zu Glyoxal oder Glyoxal zu Glyoxylsäure werden beträchtliche Mengen  $N_2O$  freigesetzt. Weiterhin wird  $N_2O$  bei der Herstellung von Nikotinsäure und Hydroxylamin emittiert. Daneben bildet sich  $N_2O$  als Nebenprodukt auch bei der Herstellung von Salpetersäure durch Verbrennung von  $NH_3$ .

- 10 In einem im Jahr 1991 in der Zeitschrift Science, 251 (1991), Seite 932 veröffentlichten Artikel zeigen Thiemens und Trogler auf, daß  $N_2O$  ein gewisses Schädigungspotential für die Erdatmosphäre zukommt.  $N_2O$  gilt in der Stratosphäre als eine wesentliche Quelle für NO, welches wiederum wesentlichen Einfluß auf den Abbau von Ozon in der Stratosphäre haben soll. Zudem gilt  $N_2O$  als Treibhausgas, wobei das Erderwärmungspotential von  $N_2O$  etwa 290 mal größer sein soll als das von  $CO_2$ .

- 15 In den letzten Jahren wurde eine Vielzahl von Druckschriften veröffentlicht, die sich mit der Verminderung der durch anthropogene Tätigkeiten bedingten  $N_2O$ -Emissionen beschäftigen.

Die Verwendung von Katalysatoren bei der Reduktion bzw. Zersetzung von  $N_2O$  erlaubt es, die Reaktion bei einem, im Vergleich zur rein thermischen Zersetzung, deutlich tieferen Temperaturniveau durchzuführen.

- 20 In EP-A 0 687 499 ist ein Katalysator zur katalytischen Reduktion von  $NO_x$  und/oder zur Oxidation von Kohlenwasserstoffen in Abgasen beschrieben, der aus einem Kupferoxid-Zinkoxid-Aluminiumoxid-Spinell der chemischen Formel  $Cu_A Zn_C Al_D O_4$  besteht, wobei  $A + C + D = 3$ ,  $A > 0$ ,  $C > 0$  und  $D > 0$  gilt. Das Verhältnis von Cu und Zn zu Al ist in dieser Veröffentlichung in großen Grenzen freigehalten. In einem Beispiel wird NO mit Propen zu  $N_2$  und  $H_2O$  an den offenbarten Katalysatoren umgesetzt. Auf die Zersetzung von  $N_2O$  bei hohen Temperaturen wird nicht eingegangen.

- 25 WO 94/16798 beschreibt ein Verfahren zur katalytischen Zersetzung von reinem oder in Gasgemischen enthaltenem  $N_2O$ . Als Katalysator wird ein  $M_x Al_2 O_4$ -Katalysator eingesetzt. Dieser wird durch Mischen von  $CuAl_2 O_4$  mit Sn, Pb oder einem Element der 2. Hauptgruppe oder Nebengruppe des Periodensystems der Elemente als Oxid oder Salz oder in elementarer Form und anschließendes Calcinieren bei einer Temperatur von 300°C bis 1300°C und einem Druck von 0,1 bis 200 bar hergestellt. Gemäß den Vergleichsbeispielen 1 und 2, wie sie in der vorliegenden Beschreibung weiter unten unter "Beispiele" zu Beginn dargestellt sind, beträgt der x-Wert in der allgemeinen Formel  $M_x Al_2 O_4$  0,61 (Vergleichs-
- 30 beispiel 1) bzw. 0,76 (Vergleichsbeispiel 2).

Die aus dem Stand der Technik bekannten Katalysatorsysteme sind zur Zersetzung von  $N_2O$  geeignet. Ihre thermische Stabilität bei Temperaturen oberhalb von 500°C ist jedoch nicht optimal. Ein Problem stellt weiterhin in vielen Fällen die Desaktivierung der Katalysatoren dar, die einen häufigen Austausch der Katalysatorschüttung notwendig macht. Insbesondere bei Temperaturen von oberhalb 500°C, wie sie für einen nahezu vollständigen Abbau des  $N_2O$  bei vertretbarer

- 35 Katalysatormenge vorteilhaft sind, kommt es zu einer starken, irreversiblen Desaktivierung.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, einen Katalysator zur Zersetzung von  $N_2O$  bereitzustellen, der bei hohen Temperaturen thermisch stabil ist.

- 40 Diese Aufgabe wird gelöst durch einen kupferhaltigen Katalysator zur Zersetzung von  $N_2O$ , enthaltend eine Verbindung der allgemeinen Formel  $M_x Al_2 O_4$ , in der M Cu oder Mischungen von Cu mit Zn und/oder Mg bedeutet. Der Katalysator ist erfindungsgemäß dann dadurch gekennzeichnet, daß x einen Wert von 0,8 bis 1,5 aufweist.

Bei den erfindungsgemäßen Katalysatoren handelt es sich vorzugsweise um Spinelle, die in geringem Ausmaß noch freie Oxide in kristalliner Form, wie  $MO$  (M z. B. Cu, Zn, Mg) und  $M_2 O_3$  (M z. B. Al) enthalten können. Das Vorliegen einer Spinellphase kann durch die Aufnahme von XRD-Spektren nachgewiesen werden. Der Anteil der Oxide im Katalysator beträgt im allgemeinen 0 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 3,5 Gew.-%.

- 45 Die Menge an Cu und gegebenenfalls Zn und/oder Mg sollte so gewählt werden, daß man einen gefüllten bzw. nahezu gefüllten Spinell erhält. Das bedeutet, daß x in der allgemeinen Formel  $M_x Al_2 O_4$  einen Wert von 0,8 bis 1,5, bevorzugt 0,9 bis 1,2, besonders bevorzugt 0,95 bis 1,1, aufweist. Es wurde gefunden, daß für x-Werte unterhalb von 0,8 die thermische Stabilität weitgehend verloren geht. x-Werte oberhalb von 1,5 führen ebenfalls zu einer Verschlechterung der Katalysatoraktivität und -stabilität. Der erfindungsgemäße Katalysator mit einem x-Wert von 0,8 bis 1,5, bevorzugt 0,9 bis
- 50 1,2, besonders bevorzugt 0,95 bis 1,1, in der allgemeinen Formel  $M_x Al_2 O_4$  ist somit ein hochtemperaturstabiler Katalysator zur Zersetzung von  $N_2O$ . Der Katalysator zeigt ein günstiges Alterungsverhalten, d. h. der Katalysator bleibt lange Zeit aktiv, ohne thermisch desaktiviert zu werden.

- Die erfindungsgemäßen Katalysatoren enthalten Kupfer in oxidischer Form, berechnet als Kupferoxid,  $CuO$ , in einer Menge von im allgemeinen 1 bis 54 Gew.-%, bevorzugt von 5 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt von 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtkatalysator.

- Der erfindungsgemäße Katalysator kann zusätzlich weitere Dotierungen, insbesondere Zr und/oder La in oxidischer Form enthalten. Dotierungen mit Zr und/oder La erhöhen die thermische Stabilität der Katalysatoren weiter, allerdings wird die Anfangsaktivität geringfügig gesenkt. Besonders vorteilhaft ist es, Zr- und/oder La-Dotierungen über entsprechende element-dotierte Al-Oxide einzubringen. Der Gehalt der Dotierverbindungen im erfindungsgemäßen Katalysator
- 60 beträgt im allgemeinen zwischen 0,01 und 5,0 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,05 und 2 Gew.-%.

- Zusätzlich kann der erfindungsgemäße Katalysator noch weitere metallische Aktivkomponenten enthalten. Solche metallischen Aktivkomponenten sind vorzugsweise Metalle der 8. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente, besonders bevorzugt Pd, Pt, Ru, Rh. Dadurch können Katalysatoren erhalten werden, die nicht nur bei hohen Temperaturen sehr aktiv sind, sondern bereits bei Temperaturen von unter 400°C eine sehr hohe Aktivität besitzen. Die erfindungsgemäßen Katalysatoren können daher in einem weiten Temperaturbereich eingesetzt werden, was bei adiabatisch betriebenen
- 65  $N_2O$ -Zersetzungsverfahren ein großer Vorteil ist. Der Anteil der Metalle der 8. Nebengruppe am erfindungsgemäßen Katalysator beträgt im allgemeinen 0,01 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 2 Gew.-%.

Die erfindungsgemäßen Trägerkatalysatoren können in Form von Pellets, Waben, Ringen, Splitt, Voll- und Hohlsträn-



gen oder auch in anderen geometrischen Formen vorliegen. Für bestimmte Anwendungen ist es dabei wichtig, daß Form und Größe so gewählt werden, daß ein möglichst kleiner Druckverlust entsteht.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren weisen im allgemeinen eine BET-Oberfläche von 30 bis 150 m<sup>2</sup>/g, bevorzugt 50 bis 100 m<sup>2</sup>/g auf.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren weisen vorzugsweise ein bimodales oder trimodales Porengefüge auf. Sie enthalten Mesoporen von 10 bis 100 nm, bevorzugt von 10 bis 30 nm und Makroporen von 100 bis 5000 nm, bevorzugt 100 bis 2000 nm. Solche Katalysatoren sind deutlich aktiver als Katalysatoren mit monomodaler Porenstruktur.

Die Porosität des Trägers sollte vorteilhaft so beschaffen sein, daß das Porenvolumen zwischen 0,10 und 0,70 ml/g liegt.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren können aus oxidischen Einsatzstoffen hergestellt werden oder aus Einsatzstoffen, die beim abschließenden Calcinieren in die oxidische Form übergehen. Sie können nach einem Verfahren hergestellt werden, in dem die Einsatzstoffe, enthaltend Al, Cu und gegebenenfalls Zn und/oder Mg, sowie gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe, in einem Schritt gemischt, zu Formkörpern verformt und gegebenenfalls bei Temperaturen von oberhalb 500°C behandelt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens wird eine Mischung der Einsatzstoffe, beispielsweise durch Trocknen und Tablettierung, zu entsprechenden Formkörpern verarbeitet. Diese werden dann für 0,1 bis 10 Stunden auf Temperaturen zwischen 500°C und 1000°C erhitzt (Calcinierung). Alternativ kann unter Wasserzugabe in einem Knetzer oder Mix-Müller eine verformbare Masse hergestellt werden, die zu entsprechenden Formkörpern versträngt oder extrudiert wird. Die feuchten Formkörper werden getrocknet und anschließend wie beschrieben calciniert.

Besonders bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Katalysatoren nach einem Verfahren hergestellt, das die folgenden Schritte umfaßt:

- a) Herstellung eines oxidischen Cu-Al-Formkörpers,
- b) Tränken des Formkörpers mit löslichen Cu- und gegebenenfalls Mg- und/oder Zn-Verbindungen,
- c) anschließendes Trocknen und Calcinieren.

In diesem Verfahren wird vorzugsweise zuerst aus Cu in Form von Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und/oder CuO und einer Al-Komponente ein Träger hergestellt. Bei der Herstellung des Trägers kann eine Mischung der Einsatzstoffe beispielsweise trocken oder unter Wasserzugabe erfolgen. Auf den Träger können durch ein- oder mehrmalige Tränkung Zn- und/oder Mg-Komponente(n) aufgebracht werden. Die erfindungsgemäßen Katalysatoren erhält man nach Trocknung und Calcinierung bei Temperaturen von 500 bis 1000°C, bevorzugt von 600 bis 850°C.

Vorzugsweise wird Cu als Mischung aus CuO und Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> eingesetzt. Die so hergestellten Katalysatoren besitzen eine höhere mechanische Stabilität als die nur aus CuO bzw. nur aus Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> hergestellten Katalysatoren. Weiterhin ist es bevorzugt, gegebenenfalls entsprechende Mischungen von Oxiden und Nitraten des Zn und/oder Mg einzusetzen. Anstelle von Oxiden und Nitraten kann man auch reine Oxide einsetzen, wenn man zusätzlich dazu saure Verformungshilfsmittel wie Ameisensäure oder Oxalsäure zusetzt. Insbesondere bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren in einem Schritt, bei der alle Einsatzstoffe gemischt und zu Formkörpern weiter verarbeitet werden, ist es sehr vorteilhaft, Mischungen von Oxiden und Nitraten einzusetzen.

Des weiteren ist es bevorzugt, als Aluminiumkomponente eine Mischung aus Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und AlOOH einzusetzen (z. B. von Condea). Geeignete Al-Komponenten sind in EP-A 0 652 805 beschrieben. Setzt man beispielsweise AlOOH und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> von Condea im Verhältnis von 70 Gew.-% zu 30 Gew.-% ein, so erhält man Katalysatoren, die eine bimodale Porenstruktur aufweisen. Sie sind deutlich aktiver als Katalysatoren mit monomodaler Porenstruktur.

Zur Erhöhung der Aktivität bei tieferen Temperaturen, insbesondere bei Temperaturen unterhalb von 400°C, können Metalle der 8. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente, wie Pd, Pt, Ru und Rh auf die Katalysatoren aufgebracht werden. Vorzugsweise werden diese Edelmetalle über einen Tränkschritt in Form ihrer Nitrate aufgebracht. Im Anschluß an die Tränkung erfolgt die Zersetzung bei Temperaturen von 200 bis 600°C und Reduktion zum elementaren Edelmetall. Auch andere, bekannte Verfahren können zum Aufbringen der Edelmetalle genutzt werden.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren sind zur Zersetzung von N<sub>2</sub>O geeignet. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur katalytischen Zersetzung von reinem oder in Gasgemischen enthaltenem N<sub>2</sub>O bei erhöhter Temperatur, in welchem ein Katalysator gemäß der vorliegenden Erfindung eingesetzt wird.

Vorzugsweise werden die erfindungsgemäßen Katalysatoren zur Zersetzung von N<sub>2</sub>O in N<sub>2</sub>O-haltigen Abgasströmen eingesetzt, wie sie beispielsweise bei Verfahren zur Herstellung von Adipinsäure, Salpetersäure, Hydroxylaminderivaten, Caprolactam, Glyoxal, Methylglyoxal, Glyoxylsäure oder bei Verfahren zur Verbrennung stickstoffhaltiger Materialien, z. B. NH<sub>3</sub>, anfallen.

Besonders geeignet ist das Verfahren zur Zersetzung von N<sub>2</sub>O in Abgasen der Adipinsäureherstellung und Salpetersäureherstellung. Des weiteren eignet sich das erfindungsgemäße Verfahren zur Reinigung von Prozeßgasen der Ammoniakverbrennung.

Aus den Salpetersäureabgasen kann das N<sub>2</sub>O beseitigt werden, ohne daß weitere Stickoxide, NO<sub>x</sub>, (Wertprodukte) in nennenswerten Mengen zersetzt werden. Weitere Stickoxide sind Stickstoffmonoxid (NO), Distickstofftrioxid (N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Stickstoffdioxid (NO<sub>2</sub>), Distickstofftetroxid (N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), Distickstoffpentoxid (N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), Stickstoffperoxid (NO<sub>3</sub>). Der Gehalt an Stickoxiden, NO<sub>x</sub>, kann in der Regel 0 bis 50 Vol.-%, bevorzugt 1 bis 40 Vol.-%, besonders bevorzugt 10 bis 30 Vol.-%, bezogen auf das Gesamtgas, betragen.

Das Verfahren eignet sich zur Reinigung von Abgasen, deren N<sub>2</sub>O-Gehalt zwischen 0,01 und 50 Vol.-%, bevorzugt zwischen 0,01 und 30 Vol.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,01 und 15 Vol.-%, bezogen auf das Gesamtgas, liegt.

Neben N<sub>2</sub>O und weiteren Stickoxiden NO<sub>x</sub> können die Abgase beispielsweise auch N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O und/oder Edelgase enthalten, ohne daß dies die Aktivität der Katalysatoren wesentlich beeinflußt. Geringfügige Hemmungen der Katalysatoraktivität können durch eine Erhöhung des Katalysatorvolumens bzw. durch eine Erniedrigung der Belastung ausgeglichen werden.



Aufgrund der hohen thermischen Stabilität der erfindungsgemäßen Katalysatoren kann das erfindungsgemäße Verfahren bei Temperaturen bis zu 1100°C durchgeführt werden. Im allgemeinen kann das Verfahren in einem Temperaturbereich von 200°C bis 1100°C, bevorzugt von 450°C bis 1000°C, besonders bevorzugt in einem Bereich von 500°C bis 900°C durchgeführt werden. Durch die hohe thermische Stabilität der erfindungsgemäßen Katalysatoren sind problemlos Lastwechsel möglich. Die thermische Desaktivierung der erfindungsgemäßen Katalysatoren bei hohen Temperaturen ist wesentlich geringer als die der aus dem Stand der Technik bekannten Katalysatoren, wie die nachfolgenden Beispiele zeigen. Besonders alterungsstabil sind La- und Zr-dotierte Katalysatoren. Wird das erfindungsgemäße Verfahren bei tieferen Temperaturen (200°C bis 500°C) durchgeführt, so ist eine Dotierung der erfindungsgemäßen Katalysatoren mit Edelmetallen von Vorteil.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung zusätzlich.

#### Beispiele

#### Herstellung der Katalysatoren

#### Vergleichsbeispiel 1

(WO 94/16798): Cu/Zn/Al-Spinell

Eine Mischung aus 2840 g "Puralox SCF" (Hersteller: Condea, Hamburg), 1660 g "Pural SB" (Hersteller: Condea, Hamburg) und 1000 g CuO (Hersteller: Merck, Darmstadt) wurde mit 200 ml Ameisensäure (gelöst in 1400 ml H<sub>2</sub>O) 0,75 h verknetet, zu 3 mm Strängen extrudiert, getrocknet und 4 h bei 800°C calciniert. 714 g des CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> enthaltenden Aluminiumoxidträgers (Wasseraufnahme: 69,1%) wurden zweimal mit 490 ml einer salpetersauren (pH 3) wäßrigen Lösung, die 326 g Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> enthält, imprägniert, daraufhin 1 h bei Raumtemperatur belassen. Der imprägnierte Träger wurde bis zur Gewichtskonstanz bei 120°C getrocknet und abschließend 4 h bei 750°C calciniert.

#### Vergleichsbeispiel 2

(WO 94/16798): Cu/Mg/Al-Spinell

Eine Mischung aus 3460 g "Puralox SCF", 1800 g "Pural SB" und 1200 g CuO wurde mit 180 ml Ameisensäure (gelöst in 3900 ml H<sub>2</sub>O) 1 h verknetet, zu 3 mm Strängen extrudiert, getrocknet und 4 h bei 800°C calciniert. 852 g des CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> enthaltenden Aluminiumoxidträgers (Wasseraufnahme: 70%) wurden dreimal mit 470 ml einer salpetersauren (pH 2,5) wäßrigen Lösung, die 452 g Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 6H<sub>2</sub>O enthält, imprägniert, daraufhin 1 h bei Raumtemperatur belassen. Der imprägnierte Träger wurde bis zur Gewichtskonstanz bei 120°C getrocknet und abschließend 4 h bei 750°C calciniert.

#### Vergleichsbeispiel 3

Cu/Al-Spinell

Eine Mischung aus 1978,3 g "Puralox SCF", 1082,3 g "Pural SB", 1942 g Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> × 3H<sub>2</sub>O, 660,47 g CuO werden mit 1,5% Ameisensäure in 400 g Wasser 30 min gekollert, zu 3 mm Vollsträngen extrudiert, bei 120°C getrocknet und bei 750°C calciniert.

#### Beispiel 1

Einstufige Herstellung Cu/Zn/Mg/Al-Spinell

Eine Mischung aus 2169,3 g "Puralox SCF", 1185,9 g "Pural SB", 1.090,1 g Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> × 6H<sub>2</sub>O, 370,74 g CuO, 1495,6 g Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> × 4H<sub>2</sub>O, 492 g ZnO, 2129,6 g Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> × 6H<sub>2</sub>O wurde unter Zugabe von 750 g Wasser 30 min lang gekollert, zu 3 mm Strängen extrudiert, getrocknet und 4 h bei 750°C calciniert.

#### Beispiel 2

Zweistufige Herstellung: Cu/Mz/Al-Spinell

Eine Mischung aus 1978,3 g "Puralox SCF", 1082,3 g "Pural SB", 1942 g Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> × 3H<sub>2</sub>O, 660,47 g CuO werden mit 1,5% Ameisensäure in 400 g Wasser 30 min gekollert, zu 3 mm Vollsträngen extrudiert, bei 120°C getrocknet und bei 800°C calciniert. 4060 g dieses Trägers werden in drei Tränkschritten mit 1560 g Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> getränkt. Nach jeder Tränkung werden die Stränge bei 120°C getrocknet und dann 4 h bei 750°C calciniert.

#### Beispiel 3

Zweistufige Herstellung: Cu/Zn/Al-Spinell

Wie Beispiel 2, aber Tränkung von 4000 g des erhaltenen Trägers mit 2000 g Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in 2 Tränkschritten (Zn-Nitrat als 18%ige Lösung in Wasser).



## Beispiel 4

## Zweistufige Herstellung: Cu/Zn/Mg/Al-Spinell

Wie Beispiel 2, aber Tränkung von 4000 g des erhaltenen Trägers erst mit 1000 g  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  in zwei Tränkschritten (Zn-Nitrat als 18%ige Lösung in Wasser), darin mit 750 g  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  in zwei Tränkschritten (Mg-Nitrat als 8,3%ige Lösung in Wasser). 5

## Beispiel 5

## Zweistufige Herstellung: Vergleichskatalysator 1 + Mg-Nitrat: Cu/Zn/Mg/Al-Spinell 10

715 g des Vergleichskatalysators 1 wurden mit 340 g  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  getränkt, getrocknet und dann 4 h bei 750°C calciniert. 15

## Beispiel 6

## Zweistufige Herstellung: Vergleichskatalysator 1 + Zn-Nitrat: Cu/Zn/Al-Spinell

715 g des Vergleichskatalysator 1 wurden mit 750 g  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  getränkt, getrocknet und 4 h bei 750°C calciniert. 20

## Beispiel 7

## La-dotierter Cu/Zn/Mg/Al-Spinell 25

Ein Katalysator wurde wie in Beispiel 5 hergestellt, jedoch wurde anstelle von reinem Pural ( $\text{AlOOH}$ ) und Puralox ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) mit 3% La-dotiertes Pural und mit 3% La-dotiertes Puralox eingesetzt.

## Beispiel 8

## Ph/Pd-dotierter Cu/Zn/Mg/Al-Spinell 30

Der Katalysator wurde durch Imprägnierung von Katalysator 5 mit einer Lösung von  $\text{RhCl}_3$  und  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  hergestellt. Der Katalysator wird bei 120°C getrocknet und 3 h bei 250°C getempert. Katalysator 8 enthält 0,3%  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  und 0,18% PdO. 35

## Beispiel 9

## Rh/Pt-dotierter Cu/Zn/Mg/Al-Spinell 40

Der Katalysator wurde durch Imprägnierung von Katalysator 5 mit einer Lösung von  $\text{RhCl}_3$  und  $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$  hergestellt. Der Katalysator wird bei 120°C getrocknet und 3 h bei 250°C getempert. Katalysator 9 enthält 0,3%  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  und 0,18%  $\text{PtO}_2$ .

Durchführung des Tests zur  $\text{N}_2\text{O}$ -Zersetzung 45

Um das Alterungsverhalten zu testen, wurden die Katalysatoren vor den Tests 21d in einem Calcinirofen auf 750°C erhitzt, um sie künstlich zu altern. Anschließend wurden sie in die Testapparatur eingebaut und getestet. Der Umsatz im Vergleich zu den nicht getemperten Kontakten ist ein Maß für die thermische Desaktivierung.

Die Tests wurden unter quasi-isothermen Bedingungen in einem Salzbadreaktor durchgeführt. Als Wärmeträger diente eine Salzschnmelze aus 53 Gew.-%  $\text{KNO}_3$ , 40 Gew.-%  $\text{NaNO}_2$  und 7 Gew.-%  $\text{NaNO}_3$ . Die Zersetzung wurde in einem 600 mm langen Reaktionsrohr aus Hasteloy C durchgeführt. Der Innendurchmesser beträgt 14 mm. Das Gas wurde über eine längere Vorheizstrecke auf eine Reaktionstemperatur von 500°C gebracht. Um den Temperaturverlauf im Rohr messen zu können, wurde ein Innenrohr mit 3,17 mm Außendurchmesser eingesetzt, in dem ein Thermoelement leicht verschoben werden kann. Getestet wurden jeweils 40 ml Katalysatorsplitt der Siebfraktion 1,6–2,0 mm bei einem Druck von 5 bar absolut. Getestet wurde die  $\text{N}_2\text{O}$ -Zersetzung mit folgendem Gasgemisch: 50  
6%  $\text{N}_2\text{O}$ , 1,5%  $\text{H}_2\text{O}$ , 1000 ppm NO; 10%  $\text{O}_2$ , 1%  $\text{CO}_2$ , Rest  $\text{N}_2$ ; GHSV (Gas Hour Space Velocity) = 4000 NI Gas/lKat h 55

60

65



## Ergebnisse der Tests

Katalysator	V 1	V 2	V 3	B 1	B 2	B 3
x-Wert ( $M_xAl_2O_4$ )	0,61	0,76	0,60	1,00	1,00	1,01
Umsatz (%) des nicht-desaktivierten Katalysators	46,3	43,3	37,8	58,0	60,6	63,3
Umsatz (%) des 21 d bei 750°C getemperten Kontakts	30,1	32,1	25,2	56,2	48,5	50,3

Katalysator	B 4	B 5	B 6	B 7	B 8	B 9
x-Wert ( $M_xAl_2O_4$ )	1,05	1,01	1,00	1,00	1,00	1,00
Umsatz (%) des nicht-desaktivierten Katalysators	69,6	72,3	67,1	68,7	82,5	84,8
Umsatz (%) des 21 d bei 750°C getemperten Kontakts	48,5	65,5	52,3	68,1	65,7	64,3

## Patentansprüche

1. Kupferhaltiger Katalysator zur Zersetzung von  $N_2O$ , enthaltend eine Verbindung der allgemeinen Formel  $M_xAl_2O_4$ , in der M Cu oder Mischungen von Cu mit Zn und/oder Mg bedeutet, **dadurch gekennzeichnet**, daß x einen Wert von 0,8 bis 1,5 aufweist.

2. Katalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Katalysator im wesentlichen um ein Spinell, das in geringerem Ausmaß Oxide enthalten kann, handelt.

3. Katalysator nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß er zusätzlich Zr und La in oxidischer Form enthält.

4. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß er zusätzlich Metalle der 8. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente enthält.

5. Verfahren zur Herstellung eines Katalysators nach einem der Ansprüche 1 bis 4, in dem die Einsatzstoffe, enthaltend Al, Cu und gegebenenfalls Zn und/oder Mg und gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe in einem Schritt gemischt, zu Formkörpern verformt und gegebenenfalls bei Temperaturen von über 500°C vorbehandelt werden.

6. Verfahren zur Herstellung eines Katalysators nach einem der Ansprüche 1 bis 4, umfassend die folgenden Schritte:

- Herstellung eines oxidischen Cu/Al-Formkörpers,
- Tränken des Formkörpers mit löslichen Cu- und gegebenenfalls Mg- und/oder Zn-Verbindungen,
- anschließendes Trocknen und Calcinieren.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß Cu und gegebenenfalls Zn und/oder Mg in Form einer Mischung ihrer Oxide und/oder Nitrate eingesetzt werden.

8. Verfahren zur katalytischen Zersetzung von reinem oder in Gasgemischen enthaltenem  $N_2O$  bei erhöhter Temperatur, dadurch gekennzeichnet, daß ein Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 4 eingesetzt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Zersetzung in Gegenwart von 0,01 bis 50 Vol.-%  $NO_x$ , bezogen auf das Gesamtgas, durchgeführt wird.

10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Gasgemisch zusätzlich  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$  und/oder Edelgase enthält.

